

554188

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 3 月 24 日 (24.03.2005)

PCT

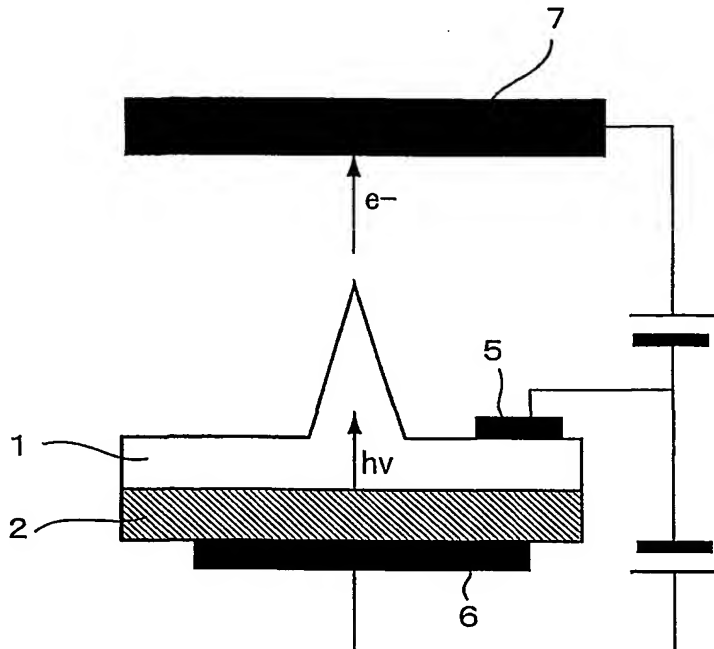
(10) 国際公開番号
WO 2005/027172 A1

- (51) 国際特許分類: H01J 1/304, 1/308 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/013873 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 辰巳 夏生 (TAT-SUMI, Natsuo) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 西林 良樹 (NISHIBAYASHI, Yoshiki) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 今井 貴浩 (IMAI, Takahiro) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP).
(22) 国際出願日: 2004 年 9 月 15 日 (15.09.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2003-322395 2003 年 9 月 16 日 (16.09.2003) JP (74) 代理人: 中野 稔, 外 (NAKANO, Minoru et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 33 号 Osaka (JP). (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: DIAMOND ELECTRON EMITTER AND ELECTRON BEAM SOURCE USING SAME

(54) 発明の名称: ダイヤモンド電子放出素子およびこれを用いた電子線源



p-type diamond semiconductor.

(57) Abstract: Disclosed is an electron emitter which is smaller in size, lower in operating voltage, and high in efficiency than the conventional ones. Also disclosed is an electron beam source using such an electron emitter. The electron emitter comprises a light-emitting element for irradiating a cathode with light, and at least electron-emitting surface of the cathode is composed of diamond. By having such a structure, the voltage for extracting electrons can be greatly lowered in this electron emitter than the conventional ones. Namely, there is obtained a small-sized electron emitter which can be operated at low voltage. The above-mentioned light-emitting element is preferably formed integrally with the cathode. The light-emitting element and the electrode are preferably composed of diamond. Further, it is desirable that the electron-emitting surface of the cathode is composed of an n-type or

(57) 要約: 従来に比べて、より小型で動作電圧が低く、高効率な電子放射素子およびこれを用いた電子線源を提供する。光を陰極に照射するための発光素子を有し、陰極の少なくとも電子放出面がダイヤモンドからなる構成する。このような構成にすることによって、電子を引き出すための電圧は、従来より大幅に低下させることができる。低電圧駆動が可能な小型の電子放出素子を得ることができる。前記発光素子は、前記陰極と一体に形成されていることが望ましく、また発光素子と電極はダイヤモンドからなることが好ましい。更に、陰極の電子放出面は、n型あるいはp型のダイヤモンド半導体であることが望ましい。

WO 2005/027172 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ダイヤモンド電子放出素子およびこれを用いた電子線源

技術分野

- 5 本発明は、高周波増幅、マイクロ波発振、発光素子、電子線露光装置などの装置に広く用いられる電子線を放出するダイヤモンド電子放出素子およびこのダイヤモンド電子放出素子を用いた電子線源に関するものである。

背景技術

- 10 近年、電子放出素子として熱陰極に加えて、モリブデンやカーボンナノチューブ等による冷陰極素子の開発が進められている。また、負の電子親和力を持つことから、ダイヤモンド陰極が注目されている。

- ダイヤモンド陰極は、様々な形態が提案されている。例えば、WO 93/15522号公報のようなp n接合型や、Journal of Vacuum Science and
15 Technology B 14 (1996) 2050のような金属陰極にダイヤモンドをコーティングしたものがある。p n接合型は、図8に示すように、p型ダイヤモンド82の上に、n型ダイヤモンド81を積層し、その上に電極80を形成し、バイアス電圧をかけて電子を放出する。また、特開平8-264111号公報やWO 98/44529号公報のようなSiの鋳型中にダイヤモンドを形成して、先
20 鋭化したダイヤモンド陰極も提案されている。

- 上記ダイヤモンド陰極は、強い電界で電子を真空中に引き出しているが、光で電子を励起して、陰極から電子を放出させることもできる。例えば、特開平10-149761号公報や特開平11-166860号公報や特開2000-357449号公報等に提案されている。これらは、放出された電子を計測すること
25 により、光検出器として用いることができる。

発明の開示

上述の特許文献に開示されている素子では、強い電界や高い動作電圧をかけなければ、素子から真空中へ電子を引き出すことができない。そこで、冷陰極とし

て注目されている S p i n d t 型冷陰極では、電界を強くするために、多数の先鋭化したエミッタに電極を設置することにより、動作電圧を下げているが、動作効率の向上や駆動電力の低減の要求から、更なる低電圧動作が要求されている。

5 本発明の目的は、これらの課題を解決し、より小型で動作電圧が低く、高効率な電子放射素子およびこれを用いた電子線源を提供するものである。

10 本発明のダイヤモンド電子放出素子は、光を陰極に照射するための発光素子を有し、陰極の少なくとも電子放出面がダイヤモンドからなる。図4に示すように、発光素子を有するので、光によって真空準位25よりも高いダイヤモンドの伝導帯21以上に電子を励起できるため、電子を引き出すための電圧は、従来より大幅に低下させることができ、低電圧駆動が可能な小型の電子放出素子を得ることができる。

前記発光素子は、ダイヤモンドからなることが望ましい。ダイヤモンドはバンドギャップが大きいので、高いエネルギーで電子を励起することができるので、動作効率を向上させることができる。

15 前記陰極の電子放出面は、n型ダイヤモンド半導体であることが望ましい。n型ダイヤモンドの不純物準位は、伝導帯から近いので、エネルギーの低い光で励起されても、電子は伝導帯まで励起され、電子放出が起こるので効率が良くなる。

20 前記陰極の電子放出面は、p型ダイヤモンド半導体であってもよい。ダイヤモンドの表面でバンドの曲がりが起こっても、p型ダイヤモンド半導体は、表面近傍でポテンシャルが低下するので、伝導帯に励起された電子が容易に放出される。また、この場合、p型ダイヤモンド半導体には、結晶欠陥あるいはs p 2成分を含むことが望ましい。結晶欠陥とは、空格子欠陥、不純物・空格子ペアによる欠陥、転位欠陥、粒界、双晶等である。また、s p 2成分とは、グラファイト、非晶質炭素、フラーレンなどである。

ダイヤモンド発光素子は、自由励起子発光などのエネルギーの高い光の他に、例えばバンドAなどのエネルギーの低い光も発光する。結晶欠陥あるいはs p 2成分を含むと、ダイヤモンドのバンドギャップ中に準位が増えるので、よりエネルギーの低い光も伝導帯への電子励起に利用されるので、電子放出量を増加させ

ることができる。

前記陰極の電子放出面は、水素終端されていることが望ましい。水素終端していると、電子放出面であるダイヤモンドの表面の電子親和力が負となるので、伝導帯に励起された電子は、容易に真空中へ放出される。

- 5 また、前記陰極の電子放出面は、酸素終端されていてもよい。特に、陰極の電子放出面がn型ダイヤモンド半導体の場合は、その表面が水素終端していると、表面で発生した正孔が、陰極のキャリアである電子を減少させるので、陰極が高抵抗となる。表面が酸素終端されていれば、このような現象が起きないので、低抵抗の陰極とすることができる。

- 10 更に、前記発光素子は、ダイヤモンドのpn接合からなることが望ましい。ダイヤモンドのpn接合からなる発光素子は、自由励起子による5.27 eVの発光など波長の短い光を発光するので、電子放出が容易となる。また、陰極と同じ材料のダイヤモンドとすることにより、発光素子と陰極とを一体にして形成することが容易になる。

- 15 また、前記発光素子は、ダイヤモンドと金属のショットキー接合あるいはMIS (Metal Insulator Semiconductor) 構造からなるものでもよい。ショットキー接合あるいはMIS構造による発光では、波長の短い光を発光するので、深い準位の電子を励起することができ、励起後の電子のエネルギーが高いため、電子放出確率が高くなるので、電子放出が容易となる。

- 20 前記陰極の電子放出面は、先鋭な突出部を有していることが望ましい。先鋭な突出部の先端には、電界が集中するので動作電圧を下げるることができる。

- 前記発光素子から発光される光の波長エネルギーは、5.0～5.4 eVを含むことが望ましい。この波長は、主にダイヤモンドの自由励起子に起因するものである。この波長を用いれば、深い準位から電子を伝導帯に励起することができるので、例えば、p型の不純物であるホウ素の準位から励起することにより、高効
25 率で電子放出させることができる。

また、前記発光素子から発光される光の波長エネルギーは、2.0 eV以上であることが望ましい。2.0 eV以上の波長には、ダイヤモンドの欠陥等に起因した、例えば、バンドAなどがあり、2.0 eV以上の波長の光であれば、伝導

帯近傍の準位、例えばn型窒素ドーパダイヤモンドの不純物準位を励起することができるので、n型ダイヤモンド陰極を効率良く電子放出させることができる。従来の光電陰極は、バンドギャップより大きなエネルギーの光で、価電子帯の電子を励起しているが、本発明の構成では、このようにダイヤモンドのバンドギャップより小さいエネルギーの光で励起することが可能である。このように発光素子の光は、ダイヤモンドの不純物準位の電子を伝導帯に励起していることが望ましい。

また、発光素子の光は、ダイヤモンドのバンドギャップ中の準位の電子を伝導帯に励起していることが望ましい。また特に、陰極がp型ダイヤモンドの場合は、発光素子の光が、p型ダイヤモンド中のグラファイト、非晶質炭素、ダイヤモンドライクカーボン、フラーレン、格子欠陥、転位欠陥、粒界欠陥のいずれかに起因する準位の電子を伝導帯に励起していることが望ましい。この励起を電子線源に用いれば、ダイヤモンドのバンドギャップよりエネルギーの小さい波長の光でも、伝導帯への励起が可能であり、電子放出量を増加させることができる。

また、n型ダイヤモンドの場合は、窒素、リン、硫黄、リチウムの少なくとも1種類の元素、あるいは、前記いずれかの元素と同時に硼素を不純物として含むことが望ましい。このような不純物を用いれば、キャリアの電子が増加するので、発光素子が励起できる電子が増え、電子放出量を増加させるのに好適である。

また、前記発光素子はダイヤモンドに限らず、窒化物半導体などIII-V族半導体を用いてもよい。例えば、GaN、AlN、cBN等がある。特に、cBNはバンドギャップが6.3 eVと広いため発光のエネルギーが高く、また結晶構造がダイヤモンドと近いのでヘテロエピなど積層構造にする場合にも好適である。

また、前記発光素子は、前記陰極と一体に形成されていることが望ましい。一体に形成することにより、電子放出面と発光素子との距離を短くすることができるので、光量のロスが少なくなり、光電変換効率を高めることができると共に、該ダイヤモンド電子放出素子を用いた電子線源を小型化することができる。特に、発光素子をダイヤモンドにすれば、陰極と発光素子を一体化することが容易になる。

更に本発明は、光を陰極に照射するための発光素子と、少なくとも電子放出面がダイヤモンドである陰極とが、共に電子銃の内部に配置されていることを特徴とするダイヤモンド電子放出素子を用いた電子線源を提供する。このような構成とすることによって、低電圧駆動が可能な小型の電子線源とすることができる。

- 5 また、本発明の電子線源は、前記少なくとも電子放出面がダイヤモンドである陰極と、空間を隔てて陽極を設置し、陰極に対して正の電圧を陽極に印加することによって動作させることが好ましい。

更に、前記陰極と陽極との間に、前記陰極の放出電子電流を制御する制御電極を設置してもよい。制御電極を用いれば、放出電子の量を自在に制御することができる。

10

図面の簡単な説明

図1は、本発明のダイヤモンド電子放出素子の断面模式図である。

図2は、図1のダイヤモンド電子放出素子のバンド図である。

- 15 図3は、本発明の他のダイヤモンド電子放出素子の断面模式図である。

図4は、図3のダイヤモンド電子放出素子のバンド図である。

図5は、本発明の他のダイヤモンド電子放出素子の断面模式図である。

図6は、本発明の他のダイヤモンド電子放出素子の断面模式図である。

図7は、図6のダイヤモンド電子放出素子のバンド図である。

- 20 図8は、従来のダイヤモンド電子放出素子の断面模式図である。

発明を実施するための最良の形態

実施例1

- 25 高温高圧法で合成したp型のダイヤモンド単結晶の(100)面に、マイクロ波プラズマCVD法を用いて、n型の硫黄ドーパダイヤモンドを合成した。合成条件は、p型ダイヤモンドの温度は825℃とし、メタン/水素濃度比が1.0%、硫化水素/メタン濃度比が1000ppmとした。n型硫黄ドーパダイヤモンドの厚みは、10μm合成した。

次に、n型硫黄ドーパダイヤモンドの上に、スパッタによりAlを1μm成膜

した。フォトリソグラフィーとウェットエッチングにより、A1膜を直径5 μ のドット状に加工した。その後、RIE法を用いて硫黄ドーパダイヤモンドをエッチングすることにより、図1に示すように硫黄ドーパダイヤモンド1を突起状にした。その後、大気中400℃で30分アニールすることにより、硫黄ドーパダイヤモンドの表面を酸素終端した。

次に、硫黄ドーパダイヤモンド1の平面部と、p型ダイヤモンド2の硫黄ドーパダイヤモンドを形成した面とは反対側の面に、電極5、6を形成した。形成方法は、電極を形成するダイヤモンドの面に、Arイオンを注入してダイヤモンドをグラファイト化した後、300℃に加熱しながらTi/Auを蒸着することによって、オーミック電極5、6とした。

この電極を形成した突起部を有するダイヤモンドを、真空チャンバー（図示せず）内に設置し、さらに陽極7を突起部先端から100 μ mの距離を隔てて配置した。

まず、電極5と陽極7の間に電圧をかけていくと、1kVの電圧から、n型ダイヤモンドの突起部からの電子放出が検出された。次に、電極5と6の間に、10Vの電圧をかけると、pn接合層から発光hvが確認できた。この発光波長は、広い範囲のものであったが、主な波長は、235nmの自由励起子発光と、430nmを中心とするバンドAの発光であった。

次に、pn接合層で発光させたまま、電極5と7の間に電圧をかけていくと、650Vから電子放出が検出された。このように、発光を伴うことによって、電子放出が開始する電圧が低くなることが確認できた。

図2に示すように、n型ダイヤモンド1の不純物準位23を占める電子は、発光hvを伴うことによって、真空準位25よりも高い伝導帯21に励起され、電子放出が開始する閾値電圧が大幅に低下することが判る。また、この時、陽極で検出される電子放出電流が増加した。

実施例2

高温高压法で合成したIb型のダイヤモンド単結晶10の(111)面に、マイクロ波プラズマCVD法を用いて、n型のリンドーパダイヤモンド1を合成した。合成条件は、Ib型ダイヤモンドの温度は870℃とし、メタン/水素濃度

比が0.05%、ホスフィン/メタン濃度比が10000ppmとした。n型リンドーパダイヤモンドの厚みは、10 μ m合成した。

n型ダイヤモンドの上に、同じマイクロ波プラズマCVD法を用いて、p型のホウ素ドーパダイヤモンドを合成した。合成条件は、Ib型ダイヤモンドの温度は830℃とし、メタン/水素濃度比が6.0%、ジボラン/メタン濃度比が167ppmとした。p型ホウ素ドーパダイヤモンドの厚みは、10 μ m合成した。なお、p型ホウ素ドーパダイヤモンドには、双晶等の結晶欠陥が多数あった。

次に、実施例1と同様に、p型ダイヤモンドの上に、ドット状のAl膜を形成し、RIE法によりp型ダイヤモンドをエッチングし、図3に示すように、p型ダイヤモンド2を突起部を有する形状に加工した。その後、再びマイクロ波プラズマCVD装置に入れて、850℃で10分間水素プラズマ処理を施し、p型ダイヤモンドの表面を水素終端した。更に、実施例1と同様にして、Ti/Auによりオーミック電極5と6を形成した。

次に、実施例1と同様に、真空チャンバー内に、100 μ m離れた陽極7と共に設置した。実施例1と同様に、電極5と陽極7の間に電圧をかけていくと、1.5kVの電圧から、p型ダイヤモンドの突起部からの電子放出が検出された。次に、電極5と6の間に、10Vの電圧をかけると、pn接合層から発光hvが確認できた。この発光波長は、広い範囲のものであったが、主な波長は、235nmの励起子発光と、430nmを中心に広く分布するバンドAの発光であった。

次に、pn接合層で発光させたまま、電極5と7の間に電圧をかけていくと、800Vから電子放出が検出された。このように、発光を伴うことによって、電子放出が開始する電圧が低くなることが確認された。

図4に示すように、p型ダイヤモンド2の不純物準位24および欠陥に起因する準位26を占める電子は、真空準位25よりも高い伝導帯21に励起され、電子放出が開始する閾値電圧が大幅に低下することが判る。また、この時、陽極で検出される電子放出電流が増加した。

実施例 3

高温高圧法で合成した I b 型のダイヤモンド単結晶 10 の (100) 面に、マイクロ波プラズマ CVD 法を用いて、p 型のホウ素ドープダイヤモンド 1 を合成した。合成条件は、I b 型ダイヤモンドの温度は 830℃とし、メタン／水素濃度比が 6.0%、ジボラン／メタン濃度比が 167 ppm とした。p 型ホウ素ドープダイヤモンドの厚みは、10 μm 合成した。

次に、実施例 1 と同様に、p 型ダイヤモンド 1 の上に、ドット状の Al 膜を形成し、RIE 法により p 型ダイヤモンドをエッチングし、図 5 に示すように、p 型ダイヤモンドを突起部を有する形状に加工した。更に、実施例 1 と同様にして、Ti/Au によりオーミック電極 5 を形成した。更に、突起部の周辺に W を蒸着し、ショットキー電極 4 を形成した。更に、ホウ素ドープダイヤモンドの外周部に SiO₂ からなる絶縁体 9 と Mo を蒸着し、制御電極 8 を形成した。

次に、実施例 1 と同様に、真空チャンバー内に、100 μm 離れた陽極 7 と共に設置した。実施例 1 と同様に、電極 5 と陽極 7 の間に、ならびに電極 5 と 8 との間に電圧をかけていくと、それぞれ 1 kV、300 V の電圧から、p 型ダイヤモンドの突起部からの電子放出が検出された。次に、電極 5 と 4 の間に、10 V の電圧をかけると、ショットキー接合層から発光 hν が確認できた。この発光波長は、自由励起子発光からバンド A 発光までを含む広い範囲のものであった。

次に、ショットキー接合層で発光させたまま、電極 5 と 7 の間に電圧をかけていくと、600 V から電子放出が検出された。このように、発光を伴うことによって、p 型ダイヤモンドの不純物準位を占める電子は、真空準位よりも高い伝導帯に励起され、電子放出が開始する閾値電圧が大幅に低下することが判る。また、この時、陽極で検出される電子放出電流が増加した。

また、電極 5 と 8 の間にかかる電圧を変化させると、電子放出電流は、直線的に比例して変化した。更に、電子放出電流は、電極 5 と 4 の間にかかる電圧を変化させて、発光量を変化させても、発光量に比例して変化した。

実施例 4

実施例 3 と同様に、I b 型ダイヤモンド単結晶 10 の (100) 面に、p 型のホウ素ドープダイヤモンド 2 を 10 μm の厚さで合成し、図 6 に示すように、p

型ダイヤモンドを突起部を有する形状にした。これを実施例 2 と同様にして、p 型ダイヤモンドの表面を水素終端した後、Ti/Auによりオーミック電極 5 を形成した。

5 ホウ素ドープダイヤモンドとリンドープダイヤモンドからなる p n 接合を利用したダイヤモンドLEDを別に用意し、真空チャンバー内に、このダイヤモンドLED 60 と陽極 7 とともに設置した。ダイヤモンドLEDは、前記 p 型ダイヤモンドの突起部周辺に設置し、陽極は該突起部先端から 100 μ m 離れた位置に設置した。

10 実施例 1 と同様に、電極 5 と陽極 7 の間に電圧をかけていくと、1 kV の電圧から、p 型ダイヤモンドの突起部からの電子放出が検出された。次に、ダイヤモンドLEDに 30 V の電圧をかけて発光させた。この発光は、複数の発光が起こっており、主な発光は自由励起子発光で、サブバンドとしてバンド A の発光であった。LEDを発光させたまま、電極 5 と陽極 6 の間に電圧をかけていくと、650 V の電圧から電子放出が検出され、電子放出が開始する閾値電圧が低下する
15 ことが確認された。

図 7 にダイヤモンドのバンド図を示す。図中の 21 は伝導帯、22 は価電子帯である。5.27 eV の自由励起子発光により、p 型ダイヤモンドの不純物準位 24 を占める電子は、真空準位 25 よりも高い伝導帯に励起され、水素終端した表面は負性電子親和力を示すことから、容易に電子が放出される。LED の発光
20 量を変化させると、電子放出電流は、直線的に比例して変化した。

実施例 5

シリコンウェハにダイヤモンドパウダーを用いて傷付け処理を施した後、フィラメントCVD法を用いて、p 型のホウ素ドープダイヤモンドを合成した。合成条件は、シリコンウェハの温度は 800 $^{\circ}$ C とし、フィラメント温度 2100 $^{\circ}$ C、
25 圧力 13.3 kPa、メタン/水素濃度比を 2.0 %、アセトンに溶解させたホウ酸トリメチルをホウ素/炭素濃度比が 0.1 % となるようにアルゴンガスでバブリングした。p 型ホウ素ドープダイヤモンドの厚みは、20 μ m 合成した。この p 型ダイヤモンドは、p 型の電気伝導を示すほか、多結晶であるので結晶粒界や転位などの欠陥を含んでいた。

次に、このp型ホウ素ドーパダイヤモンドの表面を研磨した後、実施例1と同様にドット状のAl膜を形成し、RIE法を用いてエッチングし、p型ホウ素ドーパダイヤモンドを突起形状に加工した。これを再びフィラメントCVD装置に入れて、850℃で10分間水素プラズマ処理を施し、p型ダイヤモンドの表面を水素終端した。更に、実施例1と同様にして、Ti/Auによりオーミック電極を形成した。

図6に示すように、実施例4と同様にpn接合を利用したダイヤモンドLEDを別に用意し、真空チャンバー内に、このダイヤモンドLED60と陽極7とともに突起形状のp型ダイヤモンド2を設置した。ダイヤモンドLEDは、前記p型ダイヤモンドの突起部周辺に設置し、陽極は該突起部先端から100μm離れた位置に設置した。

実施例1と同様に、電極5と陽極7の間に電圧をかけていくと、1.5kVの電圧から、p型ダイヤモンドの突起部からの電子放出が検出された。次に、ダイヤモンドLEDに30Vの電圧をかけて発光させた。この発光は、複数の発光が起こっており、主な発光は自由励起子発光で、サブバンドとしてバンドAの発光であった。LEDを発光させたまま、電極5と陽極6の間に電圧をかけていくと、600Vの電圧から電子放出が検出され、電子放出が開始する閾値電圧が低下することが確認された。

実施例6

シリコンウェハにダイヤモンドパウダーを用いて傷付け処理を施した後、フィラメントCVD法を用いて、p型のホウ素ドーパダイヤモンドを合成した。合成条件は、シリコンウェハの温度は800℃とし、フィラメント温度2100℃、圧力13.3kPa、メタン/水素濃度比を2.0%、アセトンに溶解させたホウ酸トリメチルをホウ素/炭素濃度比が0.1%となるようにアルゴンガスでバブリングした。p型ホウ素ドーパダイヤモンドの厚みは、20μm合成した。このp型ダイヤモンドは、p型の電気伝導を示すほか、多結晶であるので結晶粒界や転位などの欠陥を含んでいた。

次に、このp型ホウ素ドーパダイヤモンドの表面を研磨した後、実施例1と同様にドット状のAl膜を形成し、RIE法を用いてエッチングし、p型ホウ素ド

ープダイヤモンドを突起形状に加工した。これを再びフィラメントCVD装置に入れて、850℃で10分間水素プラズマ処理を施し、p型ダイヤモンドの表面を水素終端した。更に、実施例1と同様にして、Ti/Auによりオーミック電極を形成した。

- 5 図6に示すように、窒化アルミニウムのpn接合を利用したLEDを別に用意し、真空チャンバー内に、このLED60と陽極7とともに突起形状のp型ダイヤモンド2を設置した。LEDは、前記p型ダイヤモンドの突起部周辺に設置し、陽極は該突起部先端から100μm離れた位置に設置した。

- 10 実施例1と同様に、電極5と陽極7の間に電圧をかけていくと、1.5kVの電圧から、p型ダイヤモンドの突起部からの電子放出が検出された。次に、LEDを発光させたまま、電極5と陽極6の間に電圧をかけていくと、500Vの電圧から電子放出が検出され、電子放出が開始する閾値電圧が低下することが確認された。

15 産業上の利用可能性

- 本発明のダイヤモンド電子放出素子は、電子を励起するための発光素子を有しているので、従来の電子放出素子に比べて、低い駆動電圧で高い電子放出特性を有する小型の電子放出素子とすることができる。発光素子とダイヤモンド陰極とを電子銃の内部に配置するので、小型で高効率な電子放出特性を持つ電子線源を得ることができる。従って、本発明の電子放出素子を用いれば、従来に比べて高性能の電子線応用機器、例えば、マイクロ波発振管や高周波増幅素子あるいは電子線露光などの電子線加工装置などを提供することができる。

請求の範囲

1. 光を陰極に照射するための発光素子を有し、陰極の少なくとも電子放出面がダイヤモンドからなることを特徴とするダイヤモンド電子放出素子。
- 5 2. 前記発光素子が、ダイヤモンドからなることを特徴とする請求項1に記載のダイヤモンド電子放出素子。
3. 前記陰極の電子放出面が、n型ダイヤモンド半導体であることを特徴とする請求項1または2に記載のダイヤモンド電子放出素子。
4. 前記陰極の電子放出面が、p型ダイヤモンド半導体であることを特徴とする
- 10 請求項1または2に記載のダイヤモンド電子放出素子。
5. 前記p型ダイヤモンド半導体が、結晶欠陥あるいはsp²成分を含むことを特徴とする請求項4に記載のダイヤモンド電子放出素子。
6. 前記陰極の電子放出面が、水素終端されていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のダイヤモンド電子放出素子。
- 15 7. 前記陰極の電子放出面が、酸素終端されていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のダイヤモンド電子放出素子。
8. 前記発光素子が、ダイヤモンドのpn接合、ショットキー接合、もしくはMIS構造からなることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のダイヤモンド電子放出素子。
- 20 9. 前記陰極の電子放出面が、先鋭な突出部を有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のダイヤモンド電子放出素子。
10. 前記発光素子から発光される光の波長エネルギーが、5.0～5.4 eVを含むことを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のダイヤモンド電子放出素子。
- 25 11. 前記発光素子から発光される光の波長エネルギーが、2.0 eV以上であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載のダイヤモンド電子放出素子。
12. 前記発光素子の光が、ダイヤモンドの不純物準位の電子を伝導帯に励起していることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のダイヤモンド電子

放出素子。

13. 前記発光素子の光が、ダイヤモンドのバンドギャップ中の準位の電子を伝導帯に励起していることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のダイヤモンド電子放出素子。

- 5 14. 前記発光素子の光が、p型ダイヤモンド中のグラファイト、非晶質炭素、ダイヤモンドライクカーボン、フラーレン、格子欠陥、転位欠陥、粒界欠陥のいずれかに起因する準位の電子を伝導帯に励起していることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のダイヤモンド電子放出素子。

- 10 15. 前記n型ダイヤモンドは、窒素、リン、硫黄、リチウムの少なくとも1種類の元素、あるいは、前記いずれかの元素と硼素を不純物として含むことを特徴とする請求項3に記載のダイヤモンド電子放出素子。

16. 前記発光素子が、前記陰極と一体に形成されていることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載のダイヤモンド電子放出素子。

- 15 17. 光を陰極に照射するための発光素子と、少なくとも電子放出面がダイヤモンドである陰極とが、共に電子銃の内部に配置されていることを特徴とするダイヤモンド電子放出素子を用いた電子線源。

18. 前記少なくとも電子放出面がダイヤモンドである陰極と、空間を隔てて陽極を設置し、陰極に対して正の電圧を陽極に印加することを特徴とする請求項17に記載のダイヤモンド電子放出素子を用いた電子線源。

- 20 19. 前記陰極と陽極との間に、前記陰極の放出電子電流を制御する制御電極を設置したことを特徴とする請求項18に記載のダイヤモンド電子放出素子を用いた電子線源。

1/4

FIG. 1

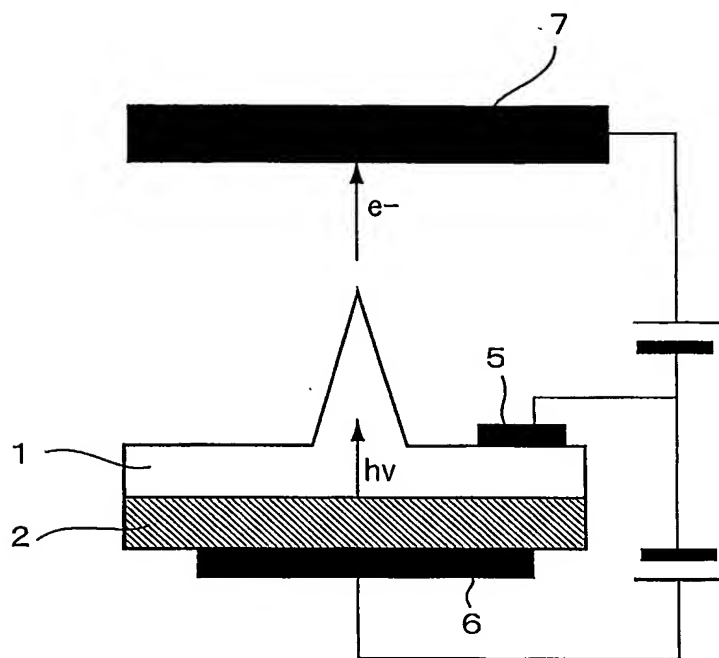


FIG. 2

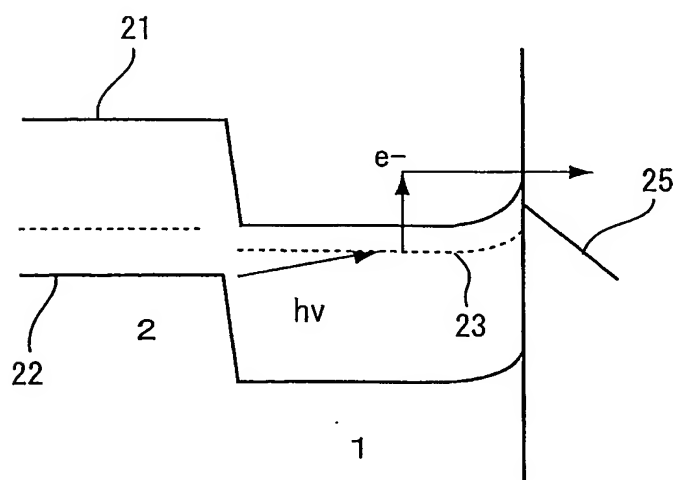


FIG. 3

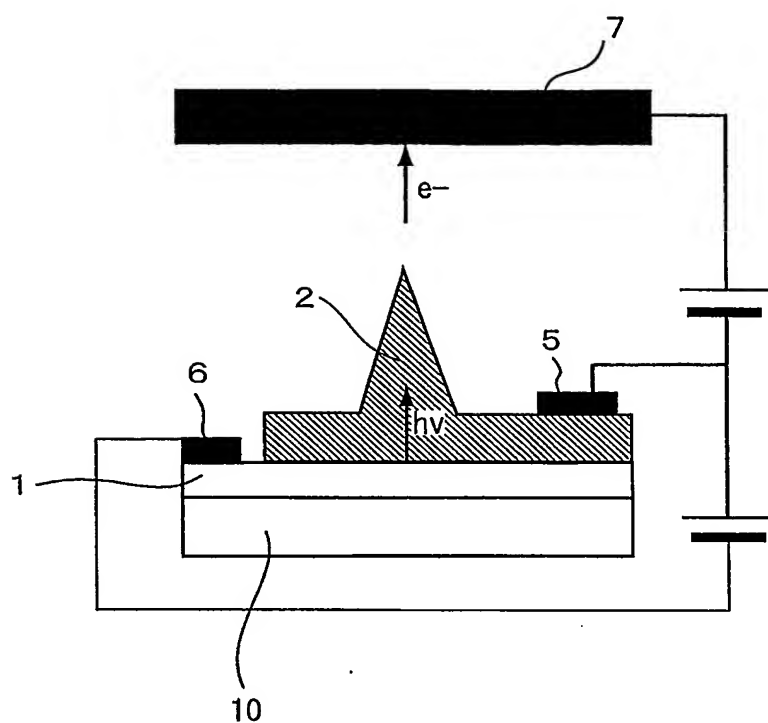
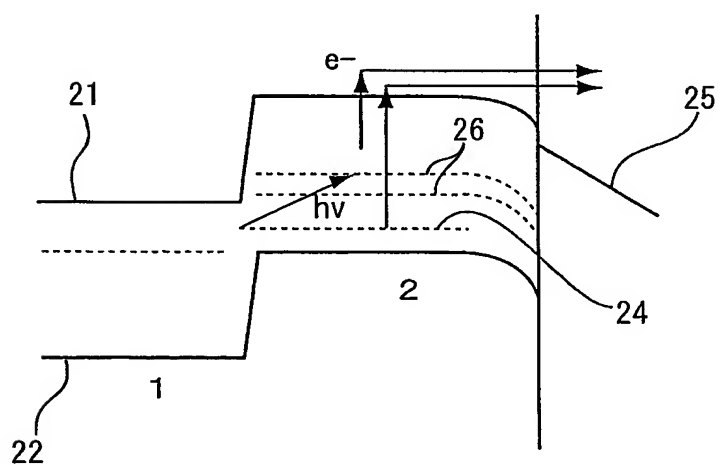


FIG. 4



3/4

FIG. 5

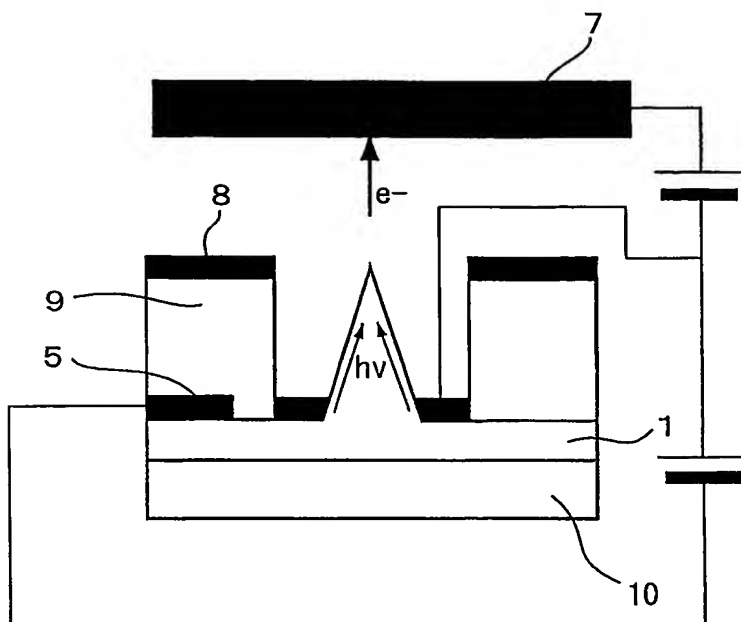


FIG. 6

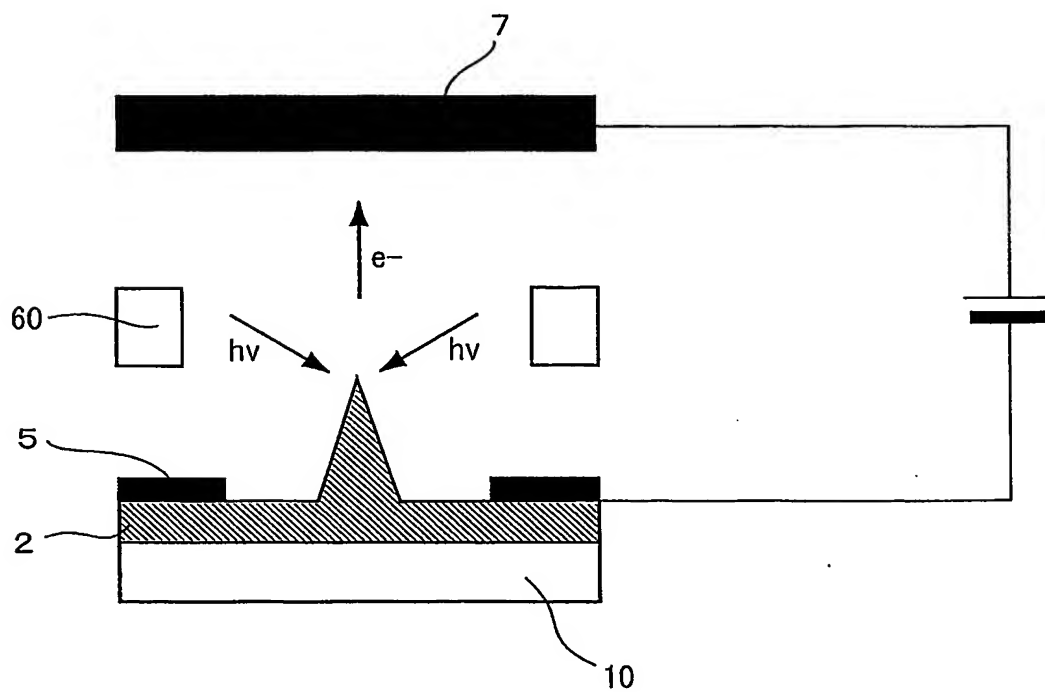


FIG. 7

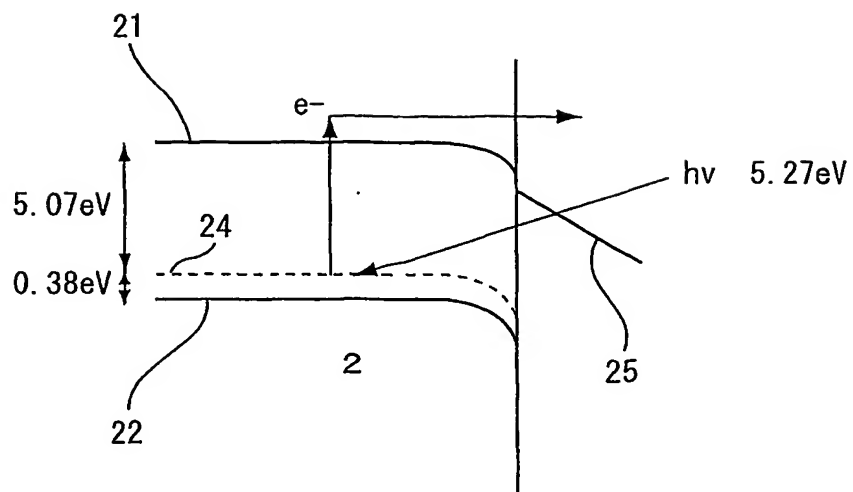
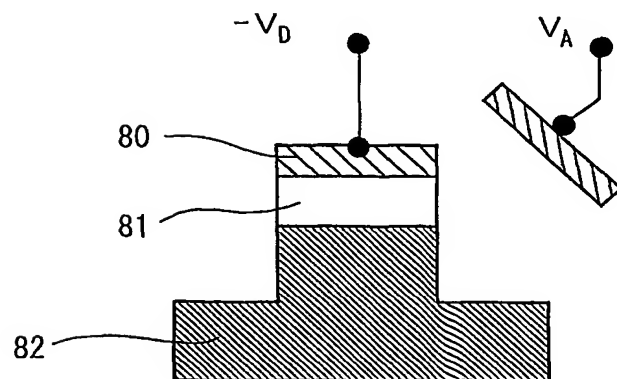


FIG. 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01J1/304, H01J1/308

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01J1/304, H01J1/308, H01J9/02, H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-245135 A (New Japan Radio Co., Ltd.), 01 September, 1992 (01.09.92), Par. Nos. [0012] to [0016]; Fig. 4 (Family: none)	1-19
Y	JP 10-294077 A (JEOL Ltd.), 04 November, 1998 (04.11.98), Par. Nos. [0012] to [0015]; Fig. 4 (Family: none)	1-19
Y	JP 2001-68011 A (Japan Science and Technology Corp.), 16 March, 2001 (16.03.01), Par. No. [0025] (Family: none)	3, 6, 15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 December, 2004 (21.12.04)

Date of mailing of the international search report
01 February, 2005 (01.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013873

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-243217 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 08 September, 2000 (08.09.00), Par. No. [0020] (Family: none)	4
Y	JP 2001-118488 A (NEC Corp.), 27 April, 2001 (27.04.01), Par. Nos. [0065] to [0066] (Family: none)	6-7
Y	JP 11-195371 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 July, 1999 (21.07.99), Par. No. [0074] & US 6445114 B1 & EP 977235 A1	5
Y	JP 5-152604 A (Canon Inc.), 18 June, 1993 (18.06.93), Full text; all drawings & US 5541423 A & EP 543392 A2	2, 8, 10-14
Y	JP 7-21904 A (Sharp Corp.), 24 January, 1995 (24.01.95), Full text; all drawings (Family: none)	1-19
A	JP 7-94077 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 07 April, 1995 (07.04.95), Full text; all drawings & US 5552613 A & EP 645793 A2	1-19
A	JP 2000-223006 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 11 August, 2000 (11.08.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-19
A	JP 8-250766 A (Japan Science and Technology Corp.), 27 September, 1996 (27.09.96), Par. No. [0009] (Family: none)	16

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/013873

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ H01J 1/304
H01J 1/308

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ H01J 1/304 Int. Cl. ⁷ H01L 33/00
H01J 1/308
H01J 9/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 4-245135 A (新日本無線株式会社) 1992. 09. 01, 段落【0012】～【0016】, 図4 (ファミリーなし)	1-19
Y	JP 10-294077 A (日本電子株式会社) 1998. 11. 04, 段落【0012】～【0015】, 図4 (ファミリーなし)	1-19
Y	JP 2001-68011 A (科学技術振興事業団) 2001. 03. 16, 段落【0025】 (ファミリーなし)	3, 6, 15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 12. 2004

国際調査報告の発送日

01. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号特許庁審査官 (権限のある職員)
古屋野 浩志

2G 9419

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-243217 A (松下電工株式会社) 2000. 09. 08, 段落【0020】 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2001-118488 A (日本電気株式会社) 2001. 04. 27, 段落【0065】～【0066】 (ファミリーなし)	6-7
Y	JP 11-195371 A (松下電器産業株式会社) 1999. 07. 21, 段落【0074】 & US 6445114 B1 & EP 977235 A1	5
Y	JP 5-152604 A (キヤノン株式会社) 1993. 06. 18, 全文, 全図 & US 5541423 A & EP 543392 A2	2, 8, 10-14
Y	JP 7-21904 A (シャープ株式会社) 1995. 01. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 7-94077 A (住友電気工業株式会社) 1995. 04. 07, 全文, 全図 & US 5552613 A & EP 645793 A2	1-19
A	JP 2000-223006 A (三菱重工業株式会社) 2000. 08. 11, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 8-250766 A (科学技術振興事業団) 1996. 09. 27, 段落【0009】 (ファミリーなし)	16